云 南 植 物 研 究 1987；9（4）：477—484
Acta Botanica Yunnanica

秦岭产珠子参叶的达玛烷型皂甙研究（1）

冯宝树 汪夕彬 王答祺

（西安植物园，西安）

杨崇仁* 周 俊

（中国科学院昆明植物研究所，昆明）

摘要 从陕西省秦岭产珠子参（*Panax japonicus* C. A. Meyer var. *major* (Burk.) Wu et Feng）的叶中分离到十个新的达玛烷型四环三萜皂甙，经光谱测定和化学降解，其中四个的化学结构分别为珠子参甙（majoroside）F_1（1）、F_2（2）、F_3（3）和F_4（4）。同时，还分离到已知的人参甙（ginsenoside）Rd（5）、Re（6）、Rg_1（7）、Rg_2（8）和F_2（9）。

关键词 珠子参；达玛烷型皂甙；珠子参甙F_1、F_2、F_3、F_4

珠子参（*Panax japonicus* C. A. Meyer var. *major* (Burk.) Wu et Feng）为五加科人参属植物，分布于我国西南至西北的较高海拔山地。民间不仅以其念珠状的根茎入药，其叶亦作为“参叶”用于清热、消炎、镇静、镇痛等[1，2]。我们曾研究云南省丽江产珠子参根茎和叶的皂甙成分[3，4]。作为我国产人参属植物系统研究的一个部分，本文报告陕西省秦岭产珠子参叶的皂甙成分研究。

陕西省秦岭产珠子参叶按常法提取得到的粗皂甙经硅胶柱层析和反相柱层析反复分离，得到15个皂甙成分。其中5个经^{13}C NMR谱和乙酰化物的EI-MS谱测定，并与已知标准品对照，分别鉴定为人参甙（ginsenoside）Rd（5）、Re（6）、Rg_1（7）、Rg_2（8）和F_2（9）。其余均为新的达玛烷型四环三萜皂甙。本文报告其中4个即珠子参甙(majoroside) F_1（1）、F_2（2）、F_3（3）和F_4（4）的化学结构，其余新皂甙的化学研究将另文报告。

珠子参甙F_1（1）为白色无定形粉末，mp 196—199°C (dec.)，根据MS并结合元素分析，分子式为$C_{48}H_{82}O_{19}$；FAB-MS除出现分子束离子峰m/z 985 $(M+Na)^+$外，碎片峰m/z 783 (M^+-glucosyl-H_2O+H)、765 (M^+-glucosyl-2H_2O+H)、603 (M^+-2glucosyl-2H_2O+H)、423 (M^+-3glucosyl-3H_2O+H)$^+$，405 (423-H_2O) 等，示糖基部分由三个已糖组成。乙酰化物的EI-MS m/z 331和619提示末端萄萄糖基和双葡萄糖基的存在。1的^{13}C NMR谱与5相比较，二者糖基部分和甙元母核部分的碳的化学位

1987-01-12收稿

*通讯联系人

	R'	R²	R³
5.	glc²—¹glc	H	glc
6.	H	O-glc²—¹rha	glc
7.	H	O-glc	glc
8.	H	O-glc²—¹rha	H
9.	glc	H	glc

移完全吻合，仅甙元侧链部分的碳的化学位移有明显差异。1在δ110.3和δ149.3示有一个末端双键的讯号，同时，在δ76.1多一个羟基的讯号（表1）。从人参（*P. ginseng* C. A. Meyer）的叶中曾分离到人参甙（ginsenoside）M7cd（10），其甙元的侧链部分C-25位和C-26位为末端双链，C-24位具有羟基，10为C-24位α-和β-羟基的异构体混合物[5]。1的侧链部分碳的^{13}C NMR化学位移与10的C-24位β-羟基异构体相一致（表2）。根据以上数据，1的化学结构可推定为达玛-25(26)-烯-3β，12β、20(s)、24β-四醇-(20-O-β-D-葡萄吡喃糖基)-3-O-β-D-葡萄吡喃糖基（1→2）-β-D-葡

萄吡喃糖甙（dammar-25(26)-ene-3β、12β、20(s)、24β-tetraol-(20-O-β-D-glucopyranosyl)-3-O-β-D-glucopyranosyl(1→2)-β-D-glucopyranoside)（1）。将5于异丙醇中在刚果红的存在下进行光氧化反应，再用硼氢化钠还原，所得产物为一混合物，用高效薄层层析（HPTLC）检出1的存在，从而证明了上述推定[8]。七十年代，日本的矢原正治曾从人参的叶中分离到一个微量皂甙，$[\alpha]_D^{19.5}+18°$（MeOH），称为人参甙(ginsenoside) F6bc，其化学结构曾推定为1及其C-24位α-羟基的异构体混合物，因量少未能进一步纯化和证实，亦未正式发表[7]。

珠子参甙F_2(2)为白色无定形粉末，mp 185—189°C (dec.)，根据MS和元素分析得分子式为$C_{42}H_{72}O_{14}$，FAB-MS得分子束离子峰m/z 823 $(M+Na)^+$及碎片离子峰m/z 621 (M^+-glucosyl-H_2O+H)、423 (M^+-2glucosyl-3H_2O+H)、405 (424-H_2O)，示糖基部分由两个已糖组成，乙酰化物的EI-MS m/z 331、169、109等为末端葡萄糖基的特征碎片峰。2的^{13}C NMR谱与9相比较，除甙元侧链部分C-22位至C-27位的化学位移有明显的差异外，甙元母核的其余碳以及糖基碳的化学位移则完全一致。而2的甙元侧链C-22位至C-27位的化学位移却与10的C-24位α-羟基异构体相吻合（表2）。与1相比较，2的^{13}C NMR谱还少一分子连接在甙元C-3位上的糖基的末端葡萄糖的讯号（表1）。据此，2的结构应为达玛-25(26)-烯-3β，12β、20(s)，24α-四醇-(20-O-β-D-葡萄吡喃糖基)-3-O-β-D-葡萄吡喃糖甙(dammar-25(26)-ene-3β，12β，20(s)、24α-tetraol-(20-O-β-D-glucopyranosyl)-3-O-β-D-glucopyranoside)（2）。

珠子参甙F_4(4)为白色无定形粉末，mp 189—192°C (dec.)，根据MS和元素分析得分子式$C_{42}H_{72}O_{14}$，FAB-MS得分子束离子峰为m/z 823 $(M+Na)^+$和碎片离子峰m/z 765 (M^+-2H_2O+H)、603 (M^+-glucosyl-2H_2O+H)、423 (M^+-2glucosyl-3H_2O+H)、405 (423-H_2O) 等，提示糖基部分由两个已糖组成。乙酰化物的EI-MS具末端葡萄糖基的特征碎片离子峰m/z 331、169、109等。4的^{13}C NMR谱与2和9相比较，仅甙元侧链C-22位至C-27位碳有明显的位移现象，其余碳的化学位移完全一致（表1）。而4的甙元侧链C-22位至C-27位的^{13}C NMR化学位移则与日本产的竹节参（*P. japonicus* C. A. Meyer）叶中分离到的竹节参甙(chikusetsusaponin) L9a(11)相吻合（表3）[6]。从而推定4的结构为达玛-23(24)-烯-3β、12β、20(s)，25-四醇-(20-O-β-D-葡萄吡喃糖基)-3-O-β-D-葡萄吡喃糖甙(dammar-23(24)-ene-3β，12β，20(s)，25-tetraol-(20-O-β-D-glucopyranosyl)-3-O-β-D-glucopyranoside)（4）。将9进行光氧化反应后还原，所得的产物用高效薄层层析（HPTLC）亦检测到2和4的存在。

珠子参甙F_3(3)为白色无定形粉末，mp 180—182°C (dec.)。根据MS和元素分析，分子式为$C_{42}H_{72}O_{14}$。FAB-MS得分子束离子峰m/z 823 $(M+Na)^+$和碎片离子峰m/z 783 (M^+-H_2O+H)、603 (M^+-glucosyl-2H_2O+H)、423 (M^+-2glucosyl-3H_2O+H)、405 (423-H_2O) 等，乙酰化物的EI-MS亦示有末端葡萄糖基的特征碎片峰m/z 331，169，109等。3的^{13}C NMR谱仅在甙元侧链碳的化学位移上与2和4有明显差异（表1），即：3的双键碳的化学位移为δ126.3和δ138.0，偏共振去隅均为二重

表1 珠子参叶中达玛烷型皂甙的 ^{13}C NMR 化学位移

Tab. 1 ^{13}C NMR chemical shifts of dammarane saponins from the leaves of *P. japonicus* var. *major* (δ Value, C_5D_5N)

	5	1	2	9	4	3
aglycon moities						
1	39.1	39.6	39.1	39.6	39.1	39.2
2	26.7	26.6	26.7	26.5	26.5	26.6
3	88.9	89.0	88.8	88.9	88.8	88.8
4	39.6	39.6	39.6	39.6	39.6	39.6
5	56.4	56.4	56.4	56.5	56.4	56.4
6	18.5	18.2	18.4	18.4	18.4	18.4
7	35.2	35.1	35.1	35.2	35.2	35.2
8	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0	40.0
9	50.2	50.1	50.1	50.2	50.0	50.0
10	36.9	36.8	36.9	36.9	36.9	36.9
11	30.8	30.9	30.7	30.7	30.7	30.7
12	70.2	70.4	70.5	70.3	70.6	70.5
13	49.4	49.2	49.1	49.2	49.3	49.3
14	51.4	51.5	51.4	51.4	51.4	51.5
15	30.8	30.9	30.7	30.7	30.7	30.7
16	26.7	26.6	26.7	26.5	26.5	26.6
17	51.7	52.4	52.1	51.9	52.3	52.2
18	16.3	16.2	16.2	16.2	16.2	16.2
19	15.9	15.8	15.9	15.9	15.9	15.9
20	83.3	83.3	83.5	83.3	83.2	83.1
21	22.4	22.8	22.9	22.4	23.2	23.3
22	36.0	32.6	32.3	35.9	39.6	81.1
23	23.2	30.9	30.7	23.3	122.5	138.0
24	125.9	76.1	75.6	125.8	141.9	126.3
25	130.9	149.4	149.6	130.9	69.9	39.6
26	25.8	110.3	110.0	25.8	30.5	25.4
27	17.8	18.2	18.2	17.8	30.5	25.1
28	28.0	28.0	28.1	28.1	28.1	28.1
29	16.6	16.5	16.7	17.3	17.1	17.0
30	17.3	17.2	17.2	17.3	17.1	17.0
3-glc 1	105.0	105.0	106.7	106.7	106.7	106.7
2	83.3	83.3	75.6	75.7	75.5	75.7
3	78.1	78.0	78.5	78.5	78.5	78.5
4	71.6	71.5	71.7	71.7	71.7	71.7
5	78.1	78.0	78.1	78.1	78.1	78.1
6	62.7	62.7	62.8	63.0	62.9	63.0

接表 1

		5	1	2	9	4	3
glc	1	105.9	105.7				
	2	77.0	76.8				
	3	79.1	78.0				
	4	71.6	71.5				
	5	78.1	78.0				
	6	62.7	62.7				
20-glc	1	98.2	98.1	98.1	98.1	98.0	98.1
	2	75.0	75.2	75.0	75.0	75.0	75.0
	3	78.1	78.0	78.5	78.5	78.5	78.5
	4	71.6	71.5	71.4	71.3	71.3	71.3
	5	78.1	78.0	78.1	78.1	78.1	78.1
	6	62.7	62.7	62.8	62.7	62.9	62.7

表 2　1，2 和10侧键的^{13}C NMR化学位移

Tab. 2 Chemical shifts of the carbons of side chain of 1，2 and 10

		22	23	24	25	26	27
10	24α	32.3	30.8	75.6	149.7	109.9	18.5
	24β	32.5	30.8	76.1	149.7	110.2	18.2
1	24β	32.6	30.9	76.1	149.4	110.3	18.2
2	24α	32.3	30.7	75.6	149.6	110.0	18.2

表 3　4 和11侧键的^{13}C NMR 化学位移

Tab. 3 Chemical shifts of the carbons of side chain of 4 and 11

	22	23	24	25	26	27
11	40.8	123.5	141.4	69.8	31.2	31.2
4	39.6	122.5	141.9	69.9	30.5	30.5

峰，而羟基碳的讯号向低场位移至δ81.1。由此，该双键或可在C-22(23)位或C-23(24)位上，而羟基应连接在其邻位的C-24或C-22位上。考虑到羟基的低场位移效应，显然还应受到其邻位的含氧基团的影响。于是，该羟基应连接在C-22位上。这样，3 的结构应为达玛-23（24）-烯-3β，12β，20(s)、22(α或β)-四醇-(20-O-β-D-葡萄吡喃糖基)-3-O-β-D-葡萄吡喃糖甙（dammar-23（24)-ene-3β、12β、20（s）、22（α or β)-tetraol-(20-O-β-D-glucopyranosyl-3-O-β-D-glucopyranoside)（3）。至于C-22位羟基的构型尚待进一步确认。

实验部分

^{13}C NMR谱用WH-90（22.63 MHz）仪测定，C_5D_5N为溶剂，TMS为内标；FAB-MS用ZAB-HS仪于3—7 KV测定；EI-MS用Finnigan-4510仪于70 ev测定；各皂甙的水解和乙酰化反应以及已知皂甙的鉴定与过去的报告相同[3，4]。

皂甙的提取分离 陕西省秦岭产珠子参叶550g用乙醇加热提取5次，过滤，合并滤液，减压浓缩后以水混悬，用乙醚萃取3次，水层继用水饱合的正丁醇萃取4次，正丁醇萃取液减压浓缩至干得70g。上述正丁醇提取物70g用硅胶柱层析分离，氯仿-甲醇-水（50：10：1→30：10：1）梯度洗脱，硅胶G薄层层析（展开剂：氯仿-甲醇-水7：3：0.5）指导合并相同流分，得10个洗脱部分（Fr. 1—10）。

洗脱部分Fr. 3共4.49g以硅胶柱层析分离，氯仿-甲醇-水（50：10：1→30：10：1）洗脱后，用Lober Rp-8柱（Merck）和D-101（天津制胶厂）柱层析纯化，60—80%含水甲醇洗脱，分别得到**9**（得率0.164%）、**8**（得率0.032%）、**7**（得率0.031%）、和**3**（得率0.023%）。

洗脱部分Fr. 4共4g用D-101柱层析（70%含水甲醇洗脱）和MCI-CHP-20P（日本三菱化成）柱层析（80%含水甲醇洗脱）反复纯化，得**2**（得率0.063%）和**4**（得率0.063%）。

洗脱部分Fr. 6共8.5g用硅胶柱层析分离（氯仿-甲醇-水，40：10：1洗脱），继以D-101柱层析纯化，得**5**（得率0.26%）和**6**（得率0.10%）。

洗脱部分Fr. 8共9.15g用硅胶柱（氯仿-甲醇-水，30:10:1洗脱），D-101柱（70%含水甲醇洗脱）及Lobar Rp-8柱（80%含水甲醇洗脱）层析反复纯化，得到**1**（得率0.21%）。

已知皂甙的鉴定 已知皂甙5、6、7、8和9分别与标准品对照薄层层析，硅胶G和高效硅胶G（HPTLC，Silica G 60，Merck）展开剂为：（1）氯仿-甲醇-水65：35：10（下层）；（2）醋酸乙酯-醋酸-水8：2：1（上层）；高效反相薄层层析（HPTLC，Rp-8及Rp-18，Merck）展开剂为60—80%含水甲醇。此外，用元素分析，^{13}C NMR谱及乙酰化物的EI-MS而鉴定。

新皂甙的鉴定

珠子参甙F_1（1），用甲醇处理，为白色无定形粉末，mp 196—199°C（dec.），$[\alpha]_D^{13}+14.4$（C=0.62，MeOH），元素分析$C_{48}H_{82}O_{19}\cdot 3H_2O$，计算值：C 56.67，H 8.72；实验值：C 56.15，H 8.58。FAB-MS，m/z 985 $(M+Na)^+$、783 (M^+-glucosyl-H_2O+H)、763 (M^+-glucosyl-$2H_2O$+H)、603 (M^+-2glucosyl-$2H_2O$+H)、423 (M^+-3glucosyl-$3H_2O$+H)、405 (M^+-3glucosyl-$4H_2O$+H)。^{13}C NMR谱化学位移见表1。乙酰化物EI-MS，m/z 619，331。

珠子参甙F_2（2），用甲醇处理，为白色无定形粉末，mp185—189°C（dec）。元素分析$C_{42}H_{72}O_{14}\cdot 4H_2O$，计值算：C 57.78，H 9.23；实验值：C 57.75；H8.69。FAB-MS，m/z 823 $(M+Na)^+$，621 (M^+-glucosyl-H_2O+H)，603 (M^+-glucosyl-$2H_2O$+

H)、423 (M^+-2glucosyl-3H_2O+H)，405 (M^+-2glucosyl-4H_2O+H)。^{13}C NMR谱化学位移见表1。乙酰化物EI-MS，m/z 331，169 109。

珠子参甙F_3(3)，用甲醇处理，得白色无定形粉末，mp 180—182°C(dec.)。元素分析$C_{42}H_{72}O_{14}\cdot 3H_2O$，计算值：C 59.00，H 9.19；实验值：C 59.14，H 9.12。FAB-MS，m/z 823 $(M+Na)^+$，783 (M^+-H_2O+H)，603 (M^+-glucosyl-2H_2O+H)、423 (M^+-2glucosyl-3H_2O+H)、405 (M^+-2glucosyl-4H_2O+H)。^{13}C NMR谱化学位移见表1。乙酰化物EI-MS，m/z 331、169、109。

珠子参甙F_4(4)，用甲醇处理，得白色无定形粉末，mp 189—192°C(dec)。元素分析$C_{42}H_{72}O_{14}\cdot 3H_2O$，计算值：C 59.00，H 9.19；实验值：C 59.15，H 8.77。FAB-MS，m/z 823 $(M+Na)^+$，765(M^+-2H_2O+H)，603 (M^+-glucosyl-2H_2O+H)，423 (M^+-2glucosyl-3H_2O+H)，405 (M^+-2glucosyl-4H_2O+H)。^{13}C NMR谱化学位移见表1。乙酰化物EI-MS，m/z 331、169、109。

5的光氧反应　5 50mg溶于异丙醇20ml中，加刚果红20mg，在萤光灯照射下通氧搅拌5天，反应产物用活性碳脱去色素后减压浓缩至干，加入硼氢化钠50mg于乙醚-甲醇（1：1）混合液10ml中，室温下搅拌4小时，反应液继以醋酸中和后加水稀释至50ml，用正丁醇萃取3次，正丁醇萃取液减压浓缩至干。所得提取物通过硅胶柱层析纯化后，薄层层析检查，其中一个斑点的Rf值与1一致。

9的光氧化反应　9 20mg同上反应，反应产物经薄层层析检出2和4的存在。

参 考 文 献

1 云南省植物研究所．植物分类学报 1975；13:29
2 江苏新医学院编．中药大辞典．上册，上海人民出版社，1977：1821
3 Morita T, Kasai R. Tanaka O. et al. *Chem Pharm Bull* 1982；30:4341
4 杨崇仁，伍明珠，周俊等．云南植物研究 1984；6：118
5 Yahara S, Kaji K, Tanaka O. *Chem Pharm Bull* 1979；27:88
6 Yahara S, Kasai R. Tanaka O. *Chem Pharm Bull* 1977；25:2041
7 矢原正治。人参属植物叶的皂甙化学研究（博士论文），1978：31
8 Ikekawa S, Ohta A, Seki M, Takahasi A. *Phytochem* 1972；11：3037

DAMMARANE SAPONINS OF LEAVES OF PANAX JAPONICUS VAR. MAJOR COLLECTED IN QINLING MOUNTAIN, CHINA (1)

Feng Baoshu, Wang Xibin, Wang Daqi

(Botanical Garden of Xian, Xian)

Yang Chongren*, Zhou Jun

(Kunming Institute of Botany, Academia Sinica, Kunming)

Abstract As a continution of our chemical studies on chinese species of *Panax*, the present paper deal with the isolation and structural elucidation of four new dammarane saponins together with five known saponins from the leaves of *Panax japonicus* C. A. Meyer var. *major* (Burk.) Wu et Feng, it was collected from Qinling Mountain, Shanxi, China.

A crude saponin fraction of the ethanol extract of the leaves of this drug was subjected to repeated column chromatography on silica gel and on reversed phase highly porous polymer and Lichroprep Rp-8 (Lobar) column to affordeing nine saponins. In which five known saponins were proved to be identical with ginsenoside Rd (5) (yield: 0.26%), Re (6) (0.10%), Rg_1 (7) (0.032%), Rg_2 (8) (0.032%) and ginsenoside F_2 (9) (0.16%), respectively. Other new four saponins were named majoroside F_1 (1) (0.21%), F_2 (2) (0.063%), F_3 (3) (0.023%) and F_4 (4) (0.063%), respectively.

On the basis of spectroscopic and chemical evidences, the structures of new saponins were established as dammar-25(26)-ene-3β, 12β, 20(s), 24β-tetraol-(20-O-β-D-glucopyranosyl)-3-O-β-D-glucopyranosyl(1→2)-β-D-glucopyranoside (1) for majoroside F_1, dammar-25(26)-ene-3β, 12β, 20(s), 24α-tetraol-(20-O-β-D-glucopyranosyl)-3-O-β-D-glucopyranoside (2) for majoroside F_2, dammar-23(24)-ene-3β, 12β, 20(S), 22 (α or β)-teraol-(20-O-β-D-glucopyranosyl)-3-O-β-D-glucopyranoside (3) for majoroside F_3 and dammar-23(24)-ene-3β, 12β, 20(s), 25-tetraol-(20-O-β-D-glucopyranosyl)-3-O-β-D-glucopyranoside (4) for majoroside F_4.

Key words *Panax japonicus* var. *major*; Dammarane saponins; Majoroside F_1, F_2, F_3, F_4

* Correspondance should be addressed to C. R. Yang.